



DS2 – Thermodynamique chimique



Chaque problème sera rédigé sur une copie spécifique.

Le numéro du candidat sera clairement indiqué dans le coin supérieur de la copie.

1 – Caractérisation d'une enzyme (*)

1.1 Étude structurale des enzymes et protéines

Chez les êtres vivants, la majorité des fonctions biologiques repose sur l'action de protéines, macromolécules du milieu biologique. Les protéines ont des rôles très divers : elles interviennent dans la défense du système vivant, dans le stockage et le transport de substances, dans les communications cellulaires, dans la production de mouvement ou le soutien des tissus. Parmi les protéines, les enzymes augmentent la vitesse de transformations chimiques.

Les protéines sont des polymères d'acides aminés, molécules décrites comme appartenant aux familles fonctionnelles amine et acide carboxylique (figure 1).

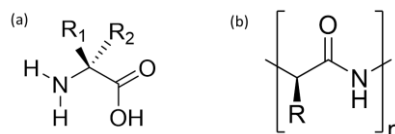


Figure 1 – (a) Schéma conventionnel d'un acide aminé, où R_1 et R_2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée. (b) Unité de répétition de la structure primaire d'une protéine.

Une protéine est caractérisée non seulement par sa séquence, c'est-à-dire l'ordre dans lequel ses acides aminés constitutifs sont liés, mais également par sa structure tridimensionnelle qui présente des repliements nombreux. La plupart des protéines sont actives sous leur forme repliée et elles perdent leur activité lorsqu'elles se déplient. Ce phénomène dit de dénaturation correspond à la désorganisation de la structure spatiale sans pour autant affecter la séquence des acides aminés.

1. Indiquer la nature des interactions entre acides aminés favorisant la forme repliée d'une protéine. Préciser pour chacune l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et le comparer avec l'énergie cinétique d'agitation microscopique (parfois dénommée « énergie thermique ») à 300 K.
2. À partir des interactions proposées à la question 1, justifier qu'une variation de pH puisse entraîner la dénaturation d'une protéine.

Une variation de quelques degrés Celsius suffit en général pour entraîner une dénaturation thermique. Ce phénomène est notamment observé lors de la cuisson des aliments. Par exemple, les phases constitutives de l'œuf changent drastiquement d'aspect quand la température dépasse 65°C.

Pour déterminer précisément la température à laquelle une protéine se dénature, un calorimètre différentiel à balayage peut être utilisé (figure 2). Un tel dispositif est constitué d'une enceinte contenant deux calorimètres identiques, parfaitement isolés thermiquement. L'un contient l'échantillon à analyser, l'autre contient une espèce de référence. Les deux compartiments sont initialement à la même température, puis ils sont chauffés de façon à maintenir l'égalité des

températures dans les deux compartiments. L'appareil mesure alors la différence de la puissance thermique à fournir aux deux compartiments afin qu'ils conservent une température identique.

La température $T(t)$ à un instant t durant un balayage linéaire en température s'écrit :

$$T(t) = T_0 + \alpha \cdot t$$

où α est la vitesse de balayage en température.

- Exprimer la puissance P fournie à un système de composition constante en fonction de sa capacité thermique C_p et de la vitesse de balayage α . On supposera que la capacité thermique est indépendante de la température dans la gamme des températures balayées.

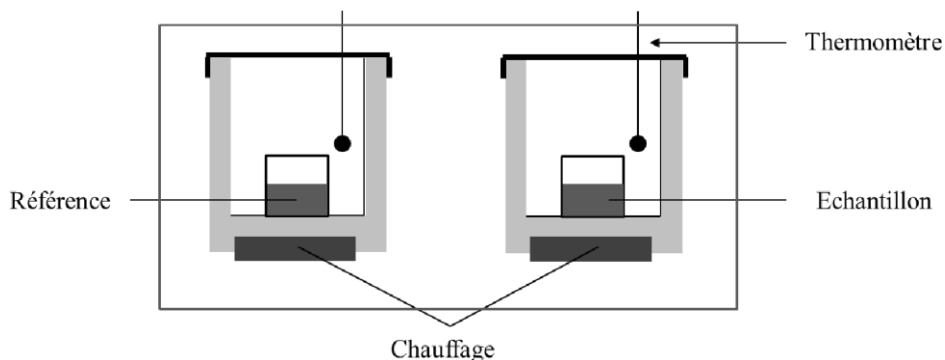


Figure 2 – Calorimètre différentiel à balayage.

Lorsqu'un processus endothermique comme la dénaturation d'une protéine a lieu dans l'enceinte de droite, la fourniture d'un excès de puissance P^{ex} est nécessaire pour assurer une variation de température identique dans les deux enceintes. L'excédent d'énergie associé peut être exprimé comme une contribution supplémentaire à la capacité thermique notée C_p^{ex} .

- Justifier le caractère endothermique de la dénaturation d'une protéine.
- Exprimer la capacité thermique excédentaire C_p^{ex} en fonction de l'excédent de puissance P^{ex} nécessaire pour égaliser les températures dans les deux compartiments.

Le thermogramme représenté figure 3 indique l'évolution de C_p^{ex} en fonction de la température dans le cas d'une protéine nommée ubiquitine.

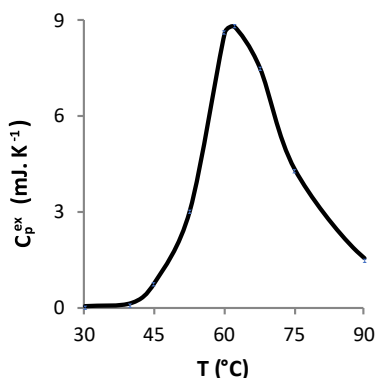


Figure 3 – Thermogramme de l'ubiquitine.

- À l'aide du thermogramme de la figure 3, déterminer la température de dénaturation commençante de l'ubiquitine. Indiquer comment déduire du thermogramme la variation d'enthalpie ΔH associée au processus de dénaturation. Un argument littéral est attendu.

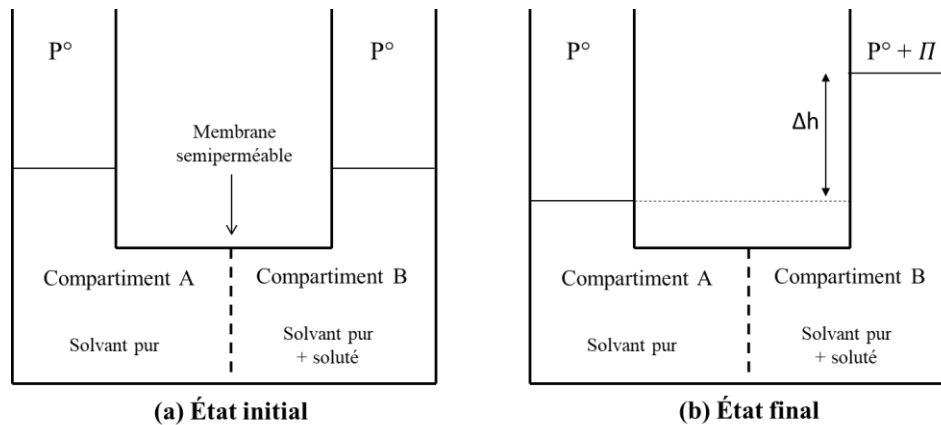
Très souvent la dénaturation entraîne la perte de solubilité dans l'eau de la protéine et induit sa précipitation. On peut alors utiliser ce phénomène pour isoler une protéine, ou séparer les protéines de plus petites molécules.

- Expliquer pourquoi la dénaturation d'une protéine peut entraîner sa précipitation.

1.2 Étude des protéines par osmométrie

Une fois la protéine isolée, il est possible de lui faire retrouver sa forme repliée native en la replaçant dans ses conditions biologiques : elle reprend alors sa structure tridimensionnelle initiale. Une fois renaturée, la protéine peut être mise en solution et étudiée par osmométrie, technique permettant de caractériser sa masse molaire moyenne.

Le principe général d'un osmomètre est décrit dans la figure 4. Deux compartiments *A* et *B* sont séparés par une membrane perméable uniquement au solvant. Dans le compartiment *A*, du solvant pur est placé. Dans le compartiment *B*, est placée une solution diluée de la protéine (enzyme) dans le solvant (figure 4.a). Après quelques instants, un transfert spontané de solvant du compartiment *A* vers le compartiment *B* est observé. Ce phénomène est nommé osmose. La surpression qui devrait être appliquée au compartiment *B* pour empêcher le flux de solvant est nommée pression osmotique (figure 4.b). L'osmométrie est une méthode permettant de déduire la masse molaire de la protéine à partir de la mesure de la pression osmotique pour différentes concentrations en soluté.



**Figure 4 – (a) État initial avant passage du solvant de *A* vers *B*.
(b) État final à l'équilibre, après passage du solvant de *A* vers *B*.**

Pour la suite de cette partie, la fraction molaire du solvant est notée x_1 , celle du soluté x_2 , et la pression P régnant dans le laboratoire est égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Dans un premier temps, le mélange contenu dans le compartiment *B* est modélisé comme un mélange idéal en phase condensée.

8. Justifier qu'à l'état initial (figure 4.a), le système n'est pas à l'équilibre et qu'un passage de solvant est observé du compartiment *A* vers le compartiment *B*.
9. Sachant que l'on travaille en conditions très diluées, établir l'expression de la pression osmotique π :

$$\frac{\pi}{c_m} = \frac{RT}{M}$$

avec M masse molaire du soluté (enzyme)
 c_m concentration en masse de l'enzyme
 R constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Afin de déterminer la masse molaire d'une enzyme, la pression osmotique est mesurée pour des solutions de concentration croissante en enzyme à 298 K. Les données sont reportées dans le tableau 1. Un nuage de points $\pi = f(c_m)$ est tracé dans la figure 5.

$c_m \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$\pi \text{ (10}^{-2}\text{kPa)}$	2,75	6,96	19,70	50,00	78,50

Tableau 1 – Pression osmotique π en fonction de la concentration en masse de l'enzyme

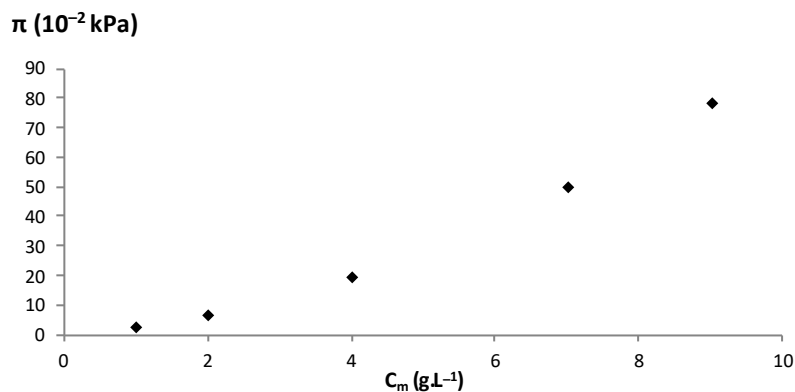


Figure 5 – Pression osmotique en fonction de la concentration en masse pour des solutions d’une enzyme à 298 K.

Le graphique de la figure 5 montre que la relation établie à la question 9 ne convient pas : les interactions intermoléculaires entre le soluté et le solvant ne peuvent être négligées ce qui conduit à utiliser une expression corrigée de la loi de van 't Hoff :

$$\frac{\pi}{RTc_m} = \frac{1}{M} + A_2 \cdot c_m$$

Le terme A_2 rend compte de l'écart à l'idéalité et décrit l'interaction entre la protéine et le solvant. Lorsque A_2 est positif, le solvant est qualifié de "bon solvant" : il solvate très bien la macromolécule. Lorsqu'il est négatif, le solvant est qualifié de "mauvais solvant".

Le nuage de points $\frac{\pi}{c_m} = f(c_m)$ est représenté figure 6. Une droite de régression est superposée au nuage de points.

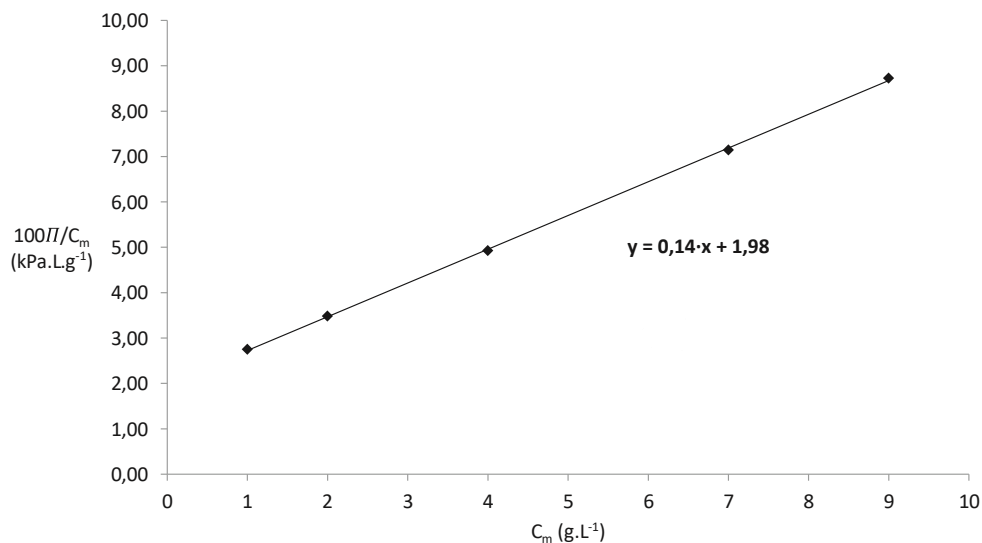


Figure 6 – Ratio entre pression osmotique et concentration en masse tracé en fonction de la concentration masse.

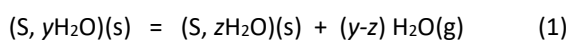
10. Déterminer les valeurs de la masse molaire de l'enzyme et du terme A_2 .
11. Pour établir la loi de Van't Hoff corrigée et traduire la non-idéalité du mélange solvant-soluté, un coefficient d'activité, supposé proche de 1, doit être introduit dans l'expression du potentiel chimique du solvant. Retrouver l'expression du coefficient d'activité introduit pour établir la relation corrigée. Montrer que sa valeur dépend de la concentration en masse de l'enzyme. Indiquer s'il est effectivement proche de 1. ?

2 – Les solides hydratés (**)

Certaines espèces solides anhydrides, symbolisées par $S(s)$, peuvent s'hydrater en présence de vapeur d'eau pour conduire à des hydrates de formule générale $(S, nH_2O)(s)$. Ce sujet propose de réaliser une étude thermodynamique des hydrates. Les gaz sont modélisés comme parfaits.

A – Généralités

Soient $S(s)$ une espèce chimique anhydre, $(S, y H_2O)(s)$ et $(S, z H_2O)(s)$ deux hydrates. L'équilibre thermodynamique entre les deux hydrates solides et la vapeur d'eau est modélisé par la réaction d'équation (1) :



12. Soit un système contenant les deux hydrates (quantités de matière n_y pour $(S, y H_2O)(s)$ et n_z pour $(S, z H_2O)(s)$) en présence de vapeur d'eau. On note ε , le rapport de la quantité de matière moyenne d'eau fixée dans les hydrates solides à la quantité de matière totale de S sous toutes ses formes hydratées.

Établir la relation liant ε , y , z et la proportion X de l'hydrate $(S, z H_2O)(s)$ définie par $X = \frac{n_z}{n_y+n_z}$.

13. La grandeur ε permet de caractériser la répartition des deux hydrates dans le système. Selon la nature de S , les hydrates sont totalement miscibles (ils forment une solution solide) ou totalement non miscibles (chaque hydrate constitue une phase pure).

Selon la nature de S , la représentation graphique de l'évolution isotherme de ε en fonction de la pression partielle en eau a l'une des deux allures suivantes :

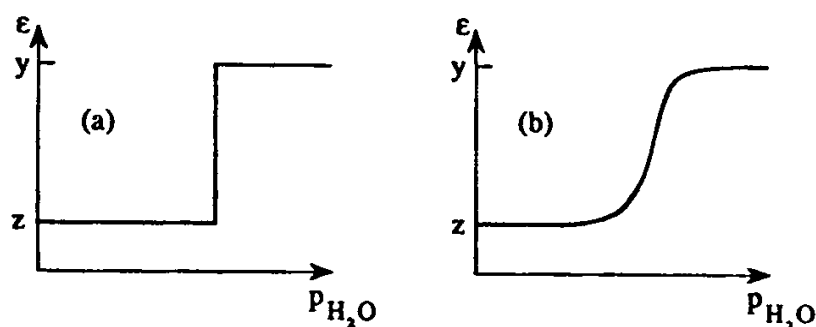


Figure 7 – Allures possibles de la représentation graphique $\varepsilon = f(p_{H_2O})$

En analysant la variance d'un système ne contenant que de l'eau et les deux hydrates, à l'exclusion de toute autre espèce chimique, attribuer à chacune des représentations (a) et (b) une des situations suivantes : hydrates miscibles ou hydrates non miscibles. Justifier l'attribution. Interpréter les domaines de la représentation (a).

B – Étude des hydrates de nitrate de calcium.

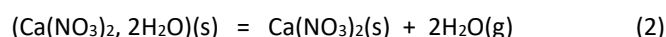
Le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2(s)$ peut former, selon les conditions expérimentales, plusieurs hydrates : dihydrate $(Ca(NO_3)_2, 2H_2O)(s)$, trihydrate $(Ca(NO_3)_2, 3H_2O)(s)$ et tétrahydrate $(Ca(NO_3)_2, 4H_2O)(s)$. Pour alléger l'écriture, $Ca(NO_3)_2(s)$ pourra être noté $S(s)$ et les hydrates $(Ca(NO_3)_2, xH_2O)(s)$ notés $(Sx)(s)$.

Les solides seront considérés comme non miscibles.

On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

B1 – Le solide dihydraté

On considère la déshydratation du nitrate de calcium dihydraté, modélisée par l'équation de réaction (2) :



14. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 298 K.

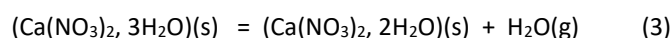
15. Établir l'expression numérique donnant le logarithme népérien de la constante d'équilibre $\ln K_2^\circ$ en fonction de la température T .
16. On note $P_{H_2O,eq}$ la pression partielle de H_2O à l'équilibre chimique. Tracer sur votre copie l'allure de la courbe $\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour des températures comprises entre 300 et 360 K.

Cette courbe partage le plan $\left(\frac{1}{T}, \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}\right)\right)$ en deux domaines.

17. Pour une température T donnée, on considère un point M n'appartenant pas à la courbe frontière (modélisant la situation dans laquelle le système chimique est hors-équilibre) et un point M_{eq} appartenant à la courbe frontière (modélisant le système à l'équilibre chimique).
Montrer qu'en fonction de la position du point M au-dessus ou en-dessous du point M_{eq} , il est possible d'affirmer que seul l'un des deux hydrates est présent dans le système. En déduire une attribution de chaque demi-plan à l'existence de chacun des deux hydrates. Justifier qu'il s'agit de domaines d'existence.
18. Dans une enceinte initialement vide de volume constant $V = 100$ L, maintenue à température constante $T = 298$ K, on introduit $1 \cdot 10^{-2}$ mol de $Ca(NO_3)_2(s)$ et $1 \cdot 10^{-2}$ mol de $(Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)(s)$. Déterminer la composition du système dans l'état final (quantité de matière de chaque constituant et pression partielle de H_2O) ainsi que la valeur de l'enthalpie libre de réaction à l'état final.
19. À partir de l'état final précédent, on introduit, à température et volume constants, 0,1 mol de diazote. Prévoir si cette perturbation entraîne une évolution du système. Si oui, indiquer le sens de cette évolution.
20. À partir de l'état final de la question 18, la température est élevée de 298 à 320 K à volume constant. Justifier si une évolution du système est attendue suite à cette perturbation. Déterminer la composition du système à l'état final ainsi que le signe de l'enthalpie libre de réaction dans cet état.

B2 – Prise en compte du solide trihydraté

Pour la réaction d'équation (3), la loi $\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donnée ci-dessous :



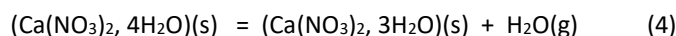
$$\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = -\frac{6690,7}{T} + 16,70$$

L'annexe 1 présente, en pointillés, les représentations graphiques deux courbes $\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ obtenues à partir des réactions d'équations (2) et (3) (courbes dénommées respectivement Y2 et Y3 sur le graphique).

21. Par une analyse du graphique de l'annexe 1, montrer que l'un des hydrates n'est pas stable dans un domaine de température que l'on précisera.
22. Préciser quelle frontière doit être recherchée pour que n'apparaissent sur le diagramme que les espèces chimiques stables pour chaque domaine de température ($T < T_{lim}$ et $T > T_{lim}$). Procéder aux calculs utiles pour représenter, en traits pleins, un diagramme d'existence complet. Attribuer les domaines d'existence.

B3 – Diagramme prenant en compte tous les hydrates.

On prend enfin en compte le solide tétrahydraté. Pour la réaction d'équation (4), la loi $\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donnée :



$$\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = -\frac{6329,7}{T} + 15,97$$

Le diagramme $\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}\right) = f(T)$ prenant en compte l'intégralité des hydrates est fourni, en traits pleins, dans l'annexe

2. Noter le changement d'abscisse par rapport au graphique de l'annexe 1.

23. Attribuer les domaines du diagramme de l'annexe 2.

B4 – Domaine de validité de l'étude

On questionne la validité d'une prise en compte exclusive d'eau à l'état vapeur dans les sous-parties précédentes. On note $P_{H_2O}^*$ la pression de vapeur saturante de l'eau liquide.

24. En considérant l'équilibre liquide-vapeur de l'eau et les données fournies, établir la relation donnant $\ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^o}\right)$ en fonction de la température T . La courbe $\ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^o}\right) = f(T)$ figure en traits pointillés sur l'annexe 2.
25. Conclure quant à la validité de l'étude menée dans les sous-parties précédentes, c'est-à-dire sans que de l'eau liquide ne soit pas formée.

B5 – Étude isobare

Un récipient fermé contenant initialement uniquement un échantillon de nitrate de calcium tétrahydraté (quantité de matière $n_0 = 1$ mol) et de la vapeur d'eau à 320 K et sous une pression partielle égale à $5,0 \cdot 10^{-2}$ bar est progressivement chauffé de manière isobare jusqu'à 350 K.

26. En s'aidant de l'annexe 2, décrire précisément l'évolution du système.
27. Tracer la courbe donnant la masse de solide en fonction de la température au cours de cette transformation.

B6 – Études isothermes

À l'aide de l'annexe 2 et en procédant aux calculs utiles, répondre aux questions suivantes.

28. Dans un récipient vide de volume constant $V = 1$ L, maintenu à $T = 339$ K, on introduit du nitrate de calcium anhydre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ (quantité de matière $n_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol) et, progressivement, de la vapeur d'eau (quantité de matière variable n). Représenter les variations de la pression partielle en eau P_{H_2O} en fonction de n . Les coordonnées des points particuliers seront précisées.
29. Dans un récipient vide de volume constant $V = 1$ L, maintenu à $T = 316$ K, on introduit du nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) (quantité de matière $n = 1 \cdot 10^{-4}$ mol) et du nitrate de calcium anhydre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ (quantité de matière $n' = 4 \cdot 10^{-4}$ mol). Déterminer la composition de l'état final (quantités de matière de chaque espèce chimique présente).

Données du problème 2

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
H ₂ O(g)	- 241,8	188,7
Ca(NO ₃) ₂ (s)	- 938,7	193,4
(Ca(NO ₃) ₂ ,2H ₂ O)(s)	- 1541,3	269,5
(Ca(NO ₃) ₂ ,3H ₂ O)(s)	- 1838,7	319,4
(Ca(NO ₃) ₂ ,4H ₂ O)(s)	- 2133,1	375,4

Enthalpie standard de vaporisation de l'eau

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Température d'ébullition de l'eau sous 1 bar

$$T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$$

Masses molaires moléculaires

$$\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3 – Interaction de déplétion (***)

Le système étudié dans ce problème est constitué de deux plaques parallèles plongées dans une solution contenant un polymère, qui est un ensemble de macromolécules. Ces macromolécules adoptent en solution une forme en « pelote » qui sont symbolisées dans les figures 8 et 9 par des sphères.

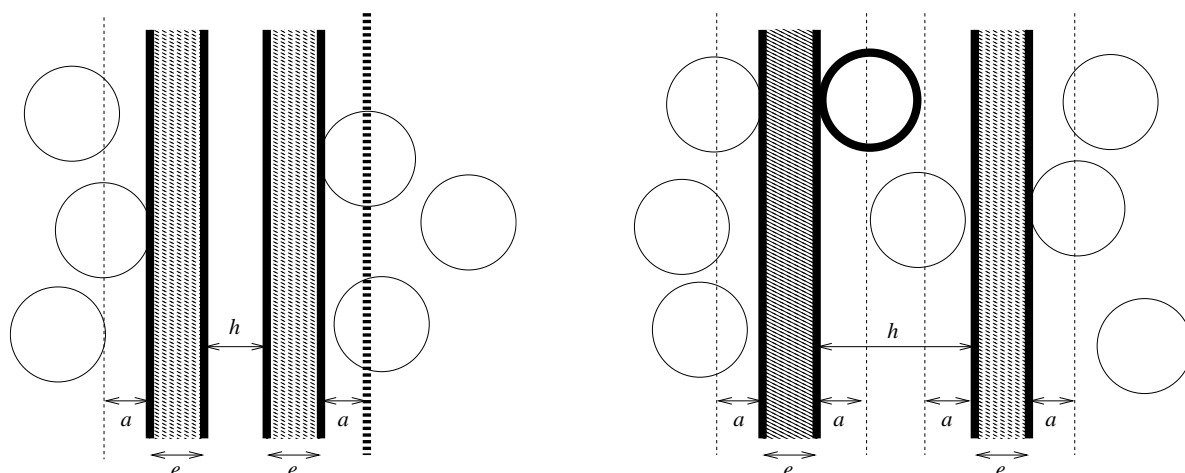


Figure 8 – Diagramme représentant deux plaques semi-infinies parallèles (rectangles hachurés) d'épaisseur e , plongées dans une solution contenant un polymère modélisé par un ensemble de sphères de rayon a (traits pleins).

En fonction de la distance h entre les plaques, les sphères peuvent ou non entrer dans l'espace situé entre celles-ci. D'autre part, une couche de fluide d'épaisseur a , délimitée par des traits en pointillés, est exclu pour les polymères.

- Gauche : cas où la distance h entre les plaques est inférieure à $2a$
- Droite : cas où $h > 2a$.

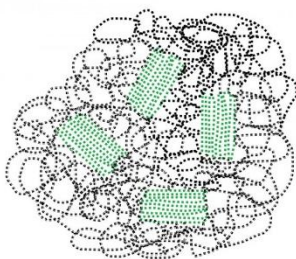


Figure 9 – Exemple de conformation en « pelote » adoptée par une macromolécule en solution

L'objectif de ce problème est de montrer que, pour certaines valeurs de la distance h , la solution de polymère tend à exercer une force pressante qui rapproche les plaques (et vide le milieu entre les plaques). Ce phénomène est connu sous le nom de déplétion, terme que le Larousse définit comme « la diminution en quantité d'un liquide organique normalement présent dans une cavité. »

Dans tout le problème, on s'intéresse à des quantités particulières (ou moléculaires) : la grandeur particulière associée à la grandeur X s'exprime en unité de X -particule⁻¹ (ou plus simplement en unité de X).

On note k_B la constante de BOLTZMANN, telle que : $k_B = \frac{R}{N_A}$, soit $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ avec :

- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits)
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (constante d'AVOGADRO).

On pose : $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Dans tout l'énoncé, on se placera dans les conditions ambiantes de température et pression : $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

A. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur

On considère un système thermodynamique Ω en contact avec un thermostat de température T , un barostat de pression P et contenant N particules de la même espèce chimique. L'enthalpie libre du système Ω est une fonction $G(T, P, N)$.

30. Montrer que l'enthalpie libre est la fonction thermodynamique pertinente pour l'étude d'un tel système sous P et T constantes sans travail utile.
31. Exprimer la différentielle de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$ du système Ω . En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N)$.
32. Pour un corps pur, la valeur du potentiel chimique $\mu(T, P)$ ne dépend que des variables intensives T et P . On note $v(T, P)$ le volume particulaire. Exprimer, en le justifiant, $\left(\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P}\right)_T$ en fonction de $v(T, P)$. En déduire la loi de dépendance du potentiel chimique avec la pression.

B. Potentiel chimique d'un soluté non chargé

On considère maintenant un système composé de deux espèces chimiques, l'une très majoritaire, symbolisée par S , jouant le rôle de solvant, et l'autre très minoritaire, jouant le rôle de soluté. On note respectivement N_S et N le nombre de particules de solvant et de soluté. L'enthalpie libre du système Ω est telle que $G(T, P, N_S, N)$.

On note μ_S le potentiel chimique du solvant et μ le potentiel chimique du soluté.

L'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N, N_S)$ d'un soluté en solution à la température T , à la pression P et à la concentration particulaire $c = \frac{N}{V}$ où N est le nombre de particules de soluté et V le volume accessible au soluté est :

$$\mu(T, P, N, N_S) = \mu^*(T, P) + k_B T \ln \frac{c}{c^\circ}$$

où $\mu^*(T, P)$ est le potentiel chimique de référence d'un soluté à la température T , à la pression P et à la concentration particulaire de référence c° . On prend dans la suite $c^\circ = 1 \mu\text{m}^{-3}$.

On note $G_0(T, P, N_S) = G(T, P, N_S, N = 0)$, l'enthalpie libre du système solvant pur, solvant dont le volume par particule est noté $v_S(T, P)$ à T et P donnés.

33. Relier le potentiel chimique du solvant pur $\mu_S^*(T, P)$ et $G_0(T, P, N_S)$.
34. Exprimer le volume total du solvant pur $V_S(T, P, N_S)$ en fonction de N_S et $v_S(T, P)$.
35. En supposant que lorsque l'on ajoute du soluté, la variation de volume accessible au soluté est négligeable (*i.e* on suppose V constant), montrer que l'enthalpie libre du système s'exprime comme :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^\circ V} - N \right)$$

On pourra utiliser la propriété de la dérivée f' d'une fonction f dérivable : $f(y) = f(0) + \int_0^y f'(x) dx$.

36. Dans le cas général où la totalité du volume occupé par le solvant est accessible au soluté, $V = V_S(T, P, N_S)$, déduire que le potentiel chimique du solvant, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, en mélange idéal avec le soluté s'exprime comme :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_S}$$

37. En réexploitant les résultats de la partie A, montrer que le potentiel chimique du solvant en présence de soluté, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, est égal au potentiel chimique du solvant pur, $\mu_S^*[T, P - \Pi(T, P, N_S, N)]$, avec :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

en posant $c = \frac{N}{V(T, P, N_S)}$ la concentration en soluté.

Π est appelée la pression osmotique du système. On supposera que $\Pi(T, P, N_S, N) \ll P$.

38. Calculer la valeur de la pression osmotique pour une solution de polymères de concentration $c = 1/(120 \text{ nm})^3$ à la température $T = 300 \text{ K}$.

Conclusion partielle

Pour une solution contenant une concentration c de soluté, exprimée en nombre de particules de soluté par unité de volume, maintenue à température T et pression P , le potentiel chimique du solvant est identique au potentiel chimique du solvant pur à une pression $P - \Pi$, $\mu_S^*(P - \Pi)$, où Π est appelée pression osmotique et est égale dans la limite des fortes dilutions à :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

C. Interaction de déplétion

Le polymère, modélisé par des sphères de rayon a (voir introduction), est considéré comme un soluté suffisamment dilué pour que les hypothèses faites dans la partie précédente restent valables. Les deux plaques ont une épaisseur respective e et une surface latérale Σ . Les dimensions transverses des plaques sont suffisamment grandes pour les considérer semi-infinies. Les macromolécules du polymère, de taille beaucoup plus grande que le solvant, ne peuvent pas pénétrer le matériau constituant les plaques de sorte qu'il y a un volume totalement exclu de polymères, ou zone de déplétion, autour de chaque plaque. On note V_{exc} ce volume. On s'intéresse ici aux conséquences de ce volume exclu.

39. Justifier à partir des résultats de la partie B, que l'enthalpie libre du système pour une position des plaques donnée est :

$$G(T, P, N_S, N, h) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^0 [V_S(T, P, N_S) - V_{exc}(h)]} - N \right)$$

40. On suppose le volume exclu beaucoup plus faible que le volume total de la solution. Montrer que, dans cette limite, l'enthalpie libre du système peut être approchée par la relation :

$$G(T, P, N_S, N, h) \approx G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{c}{c^0} - N \right) + k_B T c V_{exc}(h)$$

41. Exprimer le volume exclu V_{exc} à partir des grandeurs géométriques du système dans les deux cas suivants : $h < 2a$ et $h > 2a$.
42. On définit G_∞ comme l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont « très éloignées » (dans la limite $h \rightarrow \infty$). Montrer que :

$$G(T, P, N_S, N, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

43. Tracer la courbe de l'enthalpie libre du système en fonction de h .
44. L'interaction entre les plaques est-elle attractive ou répulsive ? Justifier. On appelle cette interaction l'interaction de déplétion.

Lors d'une transformation réversible faisant passer l'espace inter-plaques de h_1 à h_2 , le travail fourni aux plaques par la solution s'exprime comme :

$$W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = G(T, P, N_S, N, h_1) - G(T, P, N_S, N, h_2)$$

45. Montrer que, dans le cas où h_1 et h_2 sont toutes deux inférieures à $2a$, ce travail s'exprime comme le travail d'une force pressante que l'on explicitera. Analyser le signe de ce travail si $h_1 > h_2$.
46. On appelle $E_{\text{déplétion}}$ la profondeur du puits de potentiel induit par l'interaction de déplétion, c'est-à-dire le travail extérieur réversible à échanger pour amener les deux plaques de $h = 0$ à $h = \infty$. Déterminer son expression. Représenter cette grandeur sur le graphique précédent.
47. Calculer $E_{\text{déplétion}}$ pour $c = 1/(120 \text{ nm})^3$, $T = 300 \text{ K}$, $a = 60 \text{ nm}$ et $\Sigma = 1,20 \mu\text{m}^2$.

48. Déterminer l'entropie $S(T, P, N_s, N, h)$ du système en fonction de h . On notera S_∞ l'entropie du système lorsque les deux plaques sont éloignées de plus de $2a$.
49. Donner alors la relation liant $G(T, P, N_s, N, h) - G_\infty$ et $S(T, P, N_s, N, h)$. En déduire que l'interaction de déplétion décrite ici est d'origine purement entropique.

Conclusion

Un système comprenant deux plaques parallèles plongées dans une solution de polymères de concentration c et modélisés comme des sphères dures de rayon a , distantes de h , a une enthalpie libre :

$$G(T, P, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

où G_∞ est l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont éloignées. En $h = 0$ on écrira :

$$G(T, P, h = 0) = G_\infty - E_{\text{déplétion}}$$